

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-136269
(43)Date of publication of application : 11.05.1992

(51)Int. CI. D06M 13/08
// C09K 21/08
D06M 15/00
D06M101:32

(21)Application number : 02-248691 (71)Applicant : MARUBISHI YUKA KOGYO KK
(22)Date of filing : 20.09.1990 (72)Inventor : OGAWA YOSHIKATSU
KASAHARA TAKESHI
KAJI MASAO
SUGA YASUICHI
TAKENAKA TOYOHISA

(54) ANTIFLAMING PROCESSING AGENT OF POLYESTER FIBER MATERIAL AND ANTIFLAMING PROCESSING

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title fiber material having excellent durability and antiflaming properties by adding a water dispersion of monochloropentabromocyclohexane containing each single kind of dispersant and protective colloid to a polyester fiber material.

CONSTITUTION: A polyester fiber material is immersed in a dispersion of monochloropentabromocyclohexane containing at least an adduct of a phenol with ethylene oxide as a dispersant and PVA as protective colloid, and 0.2-10%, especially 0.5-7% monochloropentabromocyclohexane is stuck to the fiber to give a polyester fiber material having excellent durability and antiflaming properties without damaging hand touch feeling of the fiber.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2000 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平4-136269

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)5月11日

D 06 M 13/08
 // C 09 K 21/08
 D 06 M 15/00
 D 06 M 101:32

8318-4H

9048-3B D 06 M 13/08
 9048-3B 15/00

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ポリエステル繊維材料の防災加工剤および防災加工法

⑯ 特 願 平2-248691

⑰ 出 願 平2(1990)9月20日

⑱ 発 明 者	小 川	吉 克	大阪府高槻市日吉台五番町8-20
⑱ 発 明 者	笠 原	猛	大阪府堺市北旅籠町西1-2-17
⑱ 発 明 者	梶	雅 雄	京都府京都市伏見区深草宝塔寺山町3-6
⑱ 発 明 者	菅	保 一	和歌山県橋本市三石台2-23-7
⑱ 発 明 者	武 中	豊 久	大阪府岸和田市天神山町2-17-19
⑲ 出 願 人	丸菱油化工業株式会社		大阪府大阪市都島区友淵町3丁目7番12号
⑳ 代 理 人	弁理士 高橋 淳一		

明 細 書

発 明 の 詳 細 な 説 明

発明の名称

ポリエステル繊維材料の防災加工剤および防
 災加工法

特許請求の範囲

1. モノクロロペンタブロモシクロヘキサンの水分散液を含有することを特徴とするポリエステル繊維材料の防災加工剤。
2. モノクロロペンタブロモシクロヘキサン水分散液と、分散剤および保護コロイドの少なくとも1種を含有することを特徴とするポリエステル繊維材料の防災加工剤。
3. 請求項1又は2記載の防災加工剤を適用し、ポリエステル繊維材料にモノクロロペンタブロモシクロヘキサンを0.2～10%付着させることを特徴とするポリエステル繊維材料の防災加工法。

本発明はポリエステル繊維材料の防災加工剤およびその防災加工法に関する。更に詳しくは、モノクロロペンタブロモシクロヘキサンの水分散液を含有するポリエステル繊維材料に適した防災加工剤およびその防災加工法に関する。

ポリエステル繊維は軽く、強度が大きく、耐侯性が良い等、種々の優れた物理的、化学的性質を持っているため、インテリア用品、エクステリア用品、自動車内装材、航空機内装材、衣料、その他に多く使用されているが燃焼し易いという欠点がある。この欠点を除くため、ハロゲン化合物、リン化合物等を繊維内部に添加したり、又は共縮合によって、ハロゲン、リン等をポリエステル分子に導入する方法、防災剤を繊維表面に付着させる方法等によって防災加工が行われている。

ポリエステル繊維材料を難燃化するために最も多く用いられている方法は防災剤を繊維材料の表面に付着させる方法である。

この方法に用いられる防炎剤としてはリン酸アンモニウム、スルファミン酸アンモニウム、臭化アンモニウム等の無機化合物；ヘキサブロモベンゼン、デカブロモジフエニルエーテル等のハロゲン化合物；トリスジクロロプロピルホスフェート、塩素化アルキルホスホネート等の有機リン化合物が知られている。

しかし、これらの防炎剤をポリエステル繊維材料の表面に付着させた場合、表面が白色になったり、べたつきがあったり、また硬くなったたりして、風合いが悪くなる。更に無機化合物の場合は吸湿性のため、湿度の高い状態では吸湿し極度に風合いが悪くなる。また水洗によって防炎剤が溶出され、防炎性能がなくなるという欠点があった。

耐久性のある防炎加工剤として、ヘキサブロモシクロデカン水分散液を使用する方法が知られている。特公昭53-8840号公報には、ヘキサブロモシクロデカンを付着させた後、150～220℃でサーモゾル処理を行う方法や吸尽法による防炎加工法が記載されている。

また副反応生成物としてヘキサブロモシクロヘキサン、ジクロロテトラブロモシクロヘキサンが少量含まれる場合もあるが、そのまま使用することができる。

本発明の防炎加工剤を得るには、モノクロロペンタブロモシクロヘキサンを水の存在下で微粉砕機、ボールミル、ガラスボール粉砕機その他の微粉砕機等を用いて水に分散させる。分散性、貯蔵安定性を改善するため、分散剤や保護コロイドを加えたり、これらの存在下で微粉砕、分散させるのが好ましい。

モノクロロペンタブロモシクロヘキサンの濃度は5～75%好ましくは20～60%であり、その平均粒子径は20μ以下好ましくは3μ以下更に好ましくは1μ以下である。

本発明に用いられる分散剤としては、フェノール類のエチレンオキシド付加物、脂肪族アルコールのエチレンオキシド付加物、脂肪酸又は脂肪酸アミノのエチレンオキシド付加物、

サーモゾル法による防炎加工は約200℃の加熱処理が必要であって、繊維の変色等の問題が生じるため殆ど採用されていない。また吸尽法による防炎加工は、一般に染色浴中で、染色と同時にされる場合が多く、この方法では染色機械へタール状物質が付着する缶体汚染が発生する。更に被染色物に付着し汚染が発生するという欠点があった。

本発明者らは、これらの欠点を解消し、ポリエステル繊維材料に優れ防炎性を付与することのできる防炎加工剤を見出した。

本発明は、モノクロロペンタブロモシクロヘキサンの水分散液を含有することを特徴とするポリエステル繊維材料の防炎加工剤である。

本発明に用いられるモノクロロペンタブロモシクロヘキサンは、プラスチックの内部添加用難燃剤として知られており、ベンゼンと臭素の混合物に光を照射しながら、塩素を反応させて得られる融点約200℃の白色粉末で、異性体が存在するためその含有量によって融点が約190℃を示す場合もあるがそのまま使用することができる。

芳香族スルホン酸塩、多環炭化水素のスルホン酸塩及びこれらのホルムアルデヒド縮合物、アルキルフェノールのエチレンオキシド付加物、フェノール又はアルキルフェノールのエチレンオキシド付加物のリン酸エステル塩などがあげられる。

保護コロイドとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アクリル酸又はメタクリル酸の共重合体、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ゼラチン、澱粉などがあげられる。

分散剤の使用量は、モノクロロペンタブロモシクロヘキサンに対し、0.1～25%好ましくは2～10%である。保護コロイドの使用量は、モノクロロペンタブロモシクロヘキサンに対し、0.1～5%好ましくは1～3%である。

本発明の防炎加工剤は、分散剤、保護コロイドの外に界面活性剤、浸透剤、染料、着色剤、

定剤、酸化防止剤、有機溶剤、他の難燃剤、難燃助剤、その他の添加剤を含有していてもよい。

本発明に用いられるポリエステル繊維材料とは、一般のポリエステル例えばポリエチレンテレフタレート、カチオンダイアブルポリエステル、その他のポリエステルからなる繊維材料で、他の繊維材料との混合物や複合体であってもよく、織物、編物、不織布、重布、フィラメント、ステーブル、わた状、糸状等いかなる形態のものであってもよい。またこれらは、カーテン、カーペット、シート、マット、テント、ネット等いかなる製品であってもよく、着色されていてもよい。

本発明の防災加工法としては、モノクロロペンタブロモシクロヘキサンの水分散液を、そのまま又は水で希釈して加工液とし、ポリエステル繊維材料に浸漬等によって付着させ乾燥後、150～210℃で加熱処理する方法（サーモゾル法）、モノクロロペンタブロモシクロヘキサンの

水分散液を加熱下でポリエステル繊維材料に吸込させる方法例えば高圧染色機で110～140℃で20～60分処理する方法が用いられる。染色浴と同浴で染色と防災加工を同時に行ってもよい。

モノクロロペンタブロモシクロヘキサンの付着量は0.2～10%好ましくは0.5～7%である。

本発明の防災剤で加工したポリエステル繊維材料は、水洗い洗濯及びドライクリーニングに優れた耐久性のある防災性を示し、繊維材料の表面に従来の防災剤を付着させる方法にみられる、べたつき、硬さ等の風合いの悪化及び染色摩擦堅牢度の低下がない。

また本発明の防災加工剤を使用する吸込法による加工では坯体汚染、素材汚染を大幅に改良することができる。

製造例 1

モノクロロペンタブロモシクロヘキサン (mp 201～203℃) 40g をヒドロキシメチルセルローズ0.5gを含有する水溶液60gに分散後、粉碎機にて約30分微粉碎して白色の水分散液A（粘度200cps）を調製した。

モノクロロペンタブロモシクロヘキサン含有率：40%、平均粒径：1.2μ

製造例 2

モノクロロペンタブロモシクロヘキサン (mp 192～200℃) 40gをカルボキシメチルセルローズ0.5g、ナフタリンスルホン酸ソーダのホルムアルデヒド縮合物0.5gを含有する水溶液60gに分散後、粉碎機にて約30分微粉碎して白色の水分散液A（粘度500cps）を調製した。

モノクロロペンタブロモシクロヘキサン含有率：40%、平均粒径：1.0μ

製造例 3

モノクロロペンタブロモシクロヘキサン40gをヒドロキシメチルセルローズ0.75g、ポリオキ

シエチレンニルフェニルエーテル1.0g及びナフタレンスルホン酸ソーダのホルムアルデヒド縮合物0.3gを含有する水溶液60gに分散後、粉碎機にて約30分微粉碎して白色の水分散液C（粘度1000cps）を調製した。

モノクロロペンタブロモシクロヘキサン含有率：40%、平均粒径：0.8μ

実施例 1～3（サーモゾル法による加工）及び比較例 1～6

製造例 1～3で製造した防災加工剤（水分散液A、B、C）に水を加え防災加工液とし、ポリエステル布（目付250g/m²）をバディングし、絞り率80%、80℃×5分、200℃×1.5分、熱処理を行った。次に0.5%無水炭酸ソーダ水溶液で80℃で5分、洗浄した後、流水ですすぎ乾燥した。防災加工したポリエステルの物性を第1表に示す。

防災性能は初期、自治省令第 6 号の方法による水洗い洗濯 5 回及びドライクリーニング 5 回後に自治省令第 3 号のコイル法により評価した。

風合いは触感により評価した。

比較例としてヘキサブロモベンゼン (HBB)、デカブロモジフエニルエーテル (Deca-Br) を用いて、製造例 1～3 と同じ方法によりそれぞれ (HBB-A、B、C; DecaBr-A、B、C) 水分散液を製造し、実施例と同じ方法によってポリエステル布を加工した結果を第 1 表に示す。

第 1 表

	実施例			比較例					
	1	2	3	1	2	3	4	5	6
				H B B			Deca-Br		
水分散液	A	B	C	A	B	C	A	B	C
加工液中のハロゲン化合物の濃度 (%)	8	8	8	8	8	8	8	8	8
ソーピング、乾燥後のハロゲン化合物の付着量 (%)	2.9	3.1	3.2	0	0	0	0	0	0
防災性能 (コイル法接炎回数)									
初期	4	4	4	1	1	1	1	1	1
水洗い洗濯 5 回後	4	4	4	1	1	1	1	1	1
ドライクリーニング 5 回後	4	3	3	1	1	1	1	1	1
風合い	良好	良好	良好	防災剤が付着しないため、変化なし					

実施例 4～6 (吸尽法による加工) 及び

比較例 7～12

製造例 1～3 で製造した防災加工剤 (水分散液 A、B、C) を使用し、ポリエステル布 (目付 200g/m^2) 40g を染色と同浴で吸尽法により加工した。

処理浴 300ml で染色試験機 (カラーベット染色機) を使用し、 50°C から 130°C まで昇温し、 130°C で 30 分保持した。

その後、ナトリウムハイドロサルファイト 1g 、カセイソーダ 1g 、非イオン活性剤 1g 、を 1000ml 中に含む 80°C の水溶液で 5 分間洗浄し、流水ですすぎ、乾燥した。

防災性能、風合いは実施例 1～3 と同じ方法で評価した。缶体汚染は残浴及びポットの壁面を観察して、よごれの付着等により評価した。

比較例としてヘキサブロモベンゼン (HBB)、ヘキサブロモシクロデカン (HBCD) を用いて製造例 1～3 と同じ方法で製造した水分散液 (HBB-A、B、C 及び HBCD-A、B、C) を用いて実施例と同じ方法で加工した。評価結果を第 2 表に示す。

第 2 表

	実施例			比較例					
	4	5	6	7	8	9	10	11	12
				HBB			HBCD		
水分散液	A	B	C	A	B	C	A	B	C
ハロゲン化合物の量 (owf %)	4	4	4	4	4	4	4	4	4
染料濃度 (owf %)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
分散均染剤 (g/l)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ソーピング乾燥後のハロゲン化合物の付着量 (%)	2.8	3.2	3.1	0	0	0	2.7	3.0	2.8
防災性能 (コイル法接点回数)									
初期	4	4	4	1	1	1	4	4	4
水洗い洗濯 5 回後	4	4	4	1	1	1	4	4	4
ドライクリーニング 5 回後	3	3	3	1	1	1	3	3	3
風合い	良好	良好	良好	防災剤が付着しないため変化なし			少し硬い	少し硬い	少し硬い
缶体汚染	なし	なし	なし	あり			あり	あり	あり

実施例 7、8 及び比較例 13~15

ポリエステルカーテン布（目付 200g/m²）を水分散液 C を用いて実施例 3（サーモゾル法）、実施例 6（吸尽法但し染料、均染剤は使用せず）と同様な方法で防災加工を行った。

比較例として従来の方法で防災剤として各々リン酸 2 アンモニウム 20% 水溶液、トリス・ジクロロプロピルホスフェート 20% エマルジョン、デカブロモジフェニルエーテルと三酸化アンチモン 3 : 1 の混合物の 20% 水分散液にカーテン布を浸漬し、絞り率 80%、80℃ で 5 分乾燥後、130℃ で 1 分加熱処理を行った。

防災性能、風合いは実施例 1 ~ 6 と同じ方法により、摩擦堅牢度は学振型（荷重 200g、100 回 / 分）で評価した。

結果を第 3 表に示す。

第 3 表

	実施例		比較例		
	7	8	13	14	15
防災加工剤	水分散液 C	水分散液 C	リン酸 2 アンモニウム	トリス・ジクロロプロピルホスフェート	デカブロモジフェニルエーテル + 三酸化アンチモン
加工法	サーモゾル法	吸尽法	後処理（表面に付着）		
防災剤の付着量（%）	3.0	3.1	1.6	1.6	1.6
防災性能（コイル法・接炎回数）					
初期	4	4	4	4	3
水洗い洗濯 5 回後	4	4	1	1	1
ドライクリーニング 5 回後	3	3	1	1	1
風合	良好	良好	吸湿感が強い	べたつきあり	ざらついた感じ
変色	なし	なし	なし	あり （濃色になる）	あり （白色になる）
摩擦堅牢度	4 ~ 5 級	4 ~ 5 級	4 級	1 ~ 2 級	2 ~ 3 級